

10/507013

PCT/JP03/02671

日本国特許庁

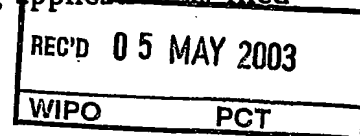
JAPAN PATENT OFFICE

08 SEP 2004

06.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office



出願年月日

Date of Application:

2002年 3月 8日

出願番号

Application Number:

特願2002-064114

[ST.10/C]:

[JP2002-064114]

出願人

Applicant(s):

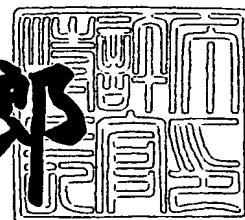
東洋製罐株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3026496

【書類名】 特許願

【整理番号】 P14009CA-H

【提出日】 平成14年 3月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区矢向1-1-70 東洋製罐株式
 会社技術本部内

 【氏名】 松林 宏

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区矢向1-1-70 東洋製罐株式
 会社技術本部内

 【氏名】 市之瀬 省三

【特許出願人】

 【識別番号】 000003768

 【氏名又は名称】 東洋製罐株式会社

 【代表者】 三木 啓史

【代理人】

 【識別番号】 100067183

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴木 郁男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011729

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9002029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プレコート鋼板を用いたプレス成形缶

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも缶内面となる側の鋼板表面に、鋼板側から、すず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも 1 種の金属と鉄との合金であって、すず含有合金の場合すず含有量が 0.05 g/m^2 より大きく 1.5 g/m^2 未満の範囲であり、亜鉛又はニッケル含有合金の場合亜鉛又はニッケルの含有量が 0.03 g/m^2 より大きく 1.8 g/m^2 未満の範囲である合金層、Si 量が $0.8 \sim 1.8 \text{ mg/m}^2$ のシランカップリング剤処理層、厚みが $8 \sim 42 \mu\text{m}$ の熱可塑性ポリエステル樹脂層の順に各層を設けて成るプレコート鋼板をプレス成形して成ることを特徴とする耐食性に優れた缶。

【請求項 2】 前記シランカップリング剤処理層が、アミノ基含有シラン溶液及び／又はエポキシ基含有シランカップリング剤溶液を用いて処理生成した層である請求項 1 に記載の缶。

【請求項 3】 前記シランカップリング剤処理層が、アミノ基及び／又はエポキシ基を含むシランカップリング剤と有機置換基と加水分解性アルコキシ基を含有するシランから成る混合溶液で処理生成した層である請求項 1 に記載の缶。

【請求項 4】 前記シランカップリング剤処理層が、有機置換基と加水分解性アルコキシ基を含有するシランで処理した後、次いでアミノ基含有シラン溶液及び／又はエポキシ基含有シラン溶液から成るシランカップリング剤溶液で処理生成した層である請求項 1 に記載の缶。

【請求項 5】 前記熱可塑性ポリエステル樹脂層が、ポリエチレンテレフタレート系の共重合樹脂フィルムである請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の缶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機樹脂被覆鋼板をプレス成形して成る缶に関し、より詳細には、製造工程で 6 価クロムが使用されない表面処理鋼板から成り、加工密着性、耐食性に優れ、高腐食性の内容物にも適用可能な薄肉化缶に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、缶胴と缶底が一体成形され、缶胴に接合部のない2ピース缶が食品用、飲料用、エアゾール用金属容器等として使用されている。この2ピース缶においては、絞りしごき加工、絞り加工後ストレッチ加工、絞り加工後ストレッチ加工を施し、更にしごき加工を施す（ストレッチアイアニング加工）等、厳しい加工が施されて成形されている。

このような2ピース缶の製造には、鋼板上に有機樹脂被覆を施した有機樹脂被覆鋼板が用いられており、特に、下記式（1）で表わされる比、及び下記式（2）で表わされる平均板厚減少率が

$$\text{缶高さ (H)} / \text{缶径 (D)} \geq 1 \cdots (1)$$

$$\{ (\text{元板厚}(t_0) - \text{缶胴板厚}(t)) / \text{元板厚}(t_0) \} \times 100 \geq 20 \cdots (2)$$

となるような過酷な加工により成形される薄肉化缶においては、鋼板基材と有機樹脂被覆との密着性、加工密着性、加工後の耐食性等の観点から、有機樹脂被膜で被覆する金属基材として電解クロム酸処理鋼板（ティンフリースチール、以下、TFSという）が広く使用されている。

【0003】

例えば、特開平11-140691号公報には、TFS上にシラン処理皮膜、熱可塑性樹脂皮膜を設けてなる熱可塑性樹脂被覆鋼板が、厳しい加工が施される用途に適していることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記TFSを用いた有機樹脂被覆鋼板は、前述したように過酷な加工に施された場合にも被覆層の密着性に優れ、加工後の耐食性等にも優れたものであるが、TFSは、鋼板を6価クロムを含む処理液中で陰極電解処理し、これを水洗浄することにより製造されるものであり、最終成形品であるTFS表面処理被膜中に6価クロムは含まれないものの、有害な6価クロムを処理液中に含有するため、環境問題から種々の問題を有している。

【0005】

すなわち、6価クロム含有処理液の排水及び排気処理等を完全に行い、外部に排出させないことが必須であり、排水処理設備、排気処理設備、廃棄処理費用等に多額の費用が必要となる。更に、排水処理スラッジの移動や廃棄等についても規制が強くなっていることから、T F S以外の金属基材を用いた有機樹脂被覆鋼板を用いることによって、上述した過酷な加工による薄肉化缶を製造することが望まれている。

【0006】

従って本発明の目的は、クロムフリーの有機樹脂被覆鋼板をプレス成形して成ると共に、厳しい加工により薄肉化された場合でも被膜の密着性、加工性、耐食性に優れた缶を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、少なくとも缶内面となる側の鋼板表面に、鋼板側から、すず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも1種の金属と鉄との合金であって、すず含有合金の場合すず含有量が 0.05 g/m^2 より大きく 1.5 g/m^2 未満の範囲であり、亜鉛又はニッケル含有合金の場合亜鉛又はニッケルの含有量が 0.03 g/m^2 より大きく 1.8 g/m^2 未満の範囲である合金層、Si量が $0.8\sim 18\text{ mg/m}^2$ のシランカップリング剤処理層、厚みが $8\sim 42\mu\text{m}$ の熱可塑性ポリエステル樹脂層の順に各層を設けて成るプレコート鋼板をプレス成形して成ることを特徴とする耐食性に優れた缶が提供される。

【0008】

本発明のプレス成形缶においては、

- (1) シランカップリング剤処理層が、アミノ基含有シラン溶液及び／又はエポキシ基含有シランカップリング剤溶液を用いて処理生成した層であること、
- (2) シランカップリング剤処理層が、アミノ基及び／又はエポキシ基を含むシランカップリング剤と有機置換基と加水分解性アルコキシ基を含有するシランから成る混合溶液で処理生成した層であること、
- (3) シランカップリング剤処理層が、有機置換基と加水分解性アルコキシ基を含有するシランで処理した後、次いでアミノ基含有シラン溶液及び／又はエポキシ

シ基含有シラン溶液から成るシランカップリング剤溶液で処理生成した層であること、

(4) 熱可塑性ポリエステル樹脂層が、ポリエチレンテレフタレート系の共重合樹脂フィルムであること、

が好ましい。

【0009】

【発明の実施形態】

本発明のプレス成形缶は、少なくとも缶内面となる側の鋼板表面に、鋼板側から、すず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも1種以上の金属と鉄を含む合金層、シランカップリング剤処理層、熱可塑性ポリエステル樹脂層の順に各層を設けて成るプレコート鋼板を、絞りしごき加工、絞り加工後ストレッチ加工、絞り加工後ストレッチ加工を施し、更にしごき加工（ストレッチアイアニング加工）等のプレス成形することにより得られるものであることが特徴である。

【0010】

本発明のプレス成形缶に用いられるプレコート鋼板は、図1に示す通り、鋼板1、鋼板1の少なくとも缶内面側となる面に鋼板側から順に、合金層2、シランカップリング剤処理層3、熱可塑性ポリエステル樹脂層4が形成されて成る有機樹脂被覆鋼板であり、このプレコート鋼板では、前述した缶高さと缶径の比(上記式(1))及び缶胴部の板厚減少率(上記式(2))が

缶高さ(H)／缶径(D) $\geq 1 \cdots (1)$ 、

$\{(\text{元板厚}(t_0) - \text{缶胴板厚}(t)) / \text{元板厚}(t_0)\} \times 100 \geq 20 \cdots (2)$ 、

となるような過酷な加工により薄肉化された場合や、フランジ加工やネックイン加工というような厳しい加工を施される部分でも、加工性、被覆層の密着性、加工後の耐食性に優れたプレス成形缶を提供することが可能となるのである。

【0011】

有機樹脂被覆鋼板の金属基材として用いられているTFSにおいては、鋼板上に形成された金属クロム層及びクロム水和酸化物層が有機樹脂被覆との密着性に優れ、耐食性、耐錆性、耐硫化変色性を付与するものであるが、本発明において

は、鋼板表面にすず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも1種の金属を特定量含有する鉄合金層及びシランカップリング剤処理層を形成することにより、厳しい加工にも耐え、有機樹脂被覆との密着性に優れ、耐食性、耐錆性を有することが可能になったのである。

すなわち、耐食性、耐久性に優れる合金層にシランカップリング剤処理層を組み合わせることで、熱可塑性ポリエステル層と合金層の密着性を高め、厳しい加工にも耐え得る加工性を付与することが可能になるのである。

更に、シランカップリング剤処理層はそれ自体で耐久性及び耐水性を向上させる一方、合金層へのガス透過を抑制し、これにより合金層の酸化皮膜の形成を抑制するため、酸化皮膜の生成・成長による熱可塑性ポリエステル樹脂層の密着性の低下を防止することも可能となるのである。

【0012】

(プレコート鋼板)

本発明のプレス成形缶は、前述した通り、少なくとも缶内面となる側の鋼板表面に、鋼板側から、すず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも1種の金属と鉄を含む合金層、特定量のSiを含有するシランカップリング剤処理層、特定の厚みを有する熱可塑性ポリエステル樹脂層の順に各層を設けて成るプレコート鋼板から成ることが重要な特徴である。

【0013】

[合金層]

鋼板の少なくとも缶内面側となるべき面に設ける合金層は、すず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも1種類以上の金属と鉄を含んで成るものであり、鋼板上にかかる合金層を形成することにより、鋼板自体の耐食性を向上させると共に、シランカップリング剤処理層との組み合わせにより加工密着性を向上させ、更に加工後の耐食性の向上を図ることが可能となるのである。

本発明においては、鉄と共に合金層を構成する合金成分がすず、亜鉛、ニッケルであることも重要である。すなわち、後述する実施例からも明らかなように、合金成分として上記成分以外のコバルトやモリブデンを使用した場合（比較例7及び8）や合金層を設けない場合（比較例9）には、加工密着性に劣り、加工の程

度の大きいネックイン部やフランジ部の密着性が悪く、加工部分に腐食を生じて、満足する耐食性を得ることができないのである。

【0014】

合金層は、すず、亜鉛、ニッケルから選ばれた1種類以上の金属と鉄から成り、すずを含む合金層では、すず含有量が 0.05 g/m^2 より多く 1.5 g/m^2 未満、特に 0.1 g/m^2 以上 1.3 g/m^2 以下、亜鉛又はニッケルを含む合金層では、亜鉛又はニッケル含有量が 0.03 g/m^2 より多く 1.8 g/m^2 未満、特に 0.1 g/m^2 以上 1.2 g/m^2 以下の範囲で含有されていることが重要である。

すなわち、鉄と共に合金層を構成する各金属の含有量が上記範囲内にない場合には、加工密着性に劣り、巻締部やネックイン部に腐食を生じてしまい、耐食性に劣っていることが後述する実施例から明らかである（比較例1～6）。

尚、鉄及びすずと共に、ニッケル及び／又は亜鉛を含有する合金層の場合は、合金層が微細かするため、すず含有量が上記範囲内にあればよい。

【0015】

合金層を鋼板表面に形成するには、例えば、すず-鉄合金層を形成するには、鋼板上に所定量のすずめっきを行い、その後すずの融点以上に加熱した後冷却を行うことによって形成する。またすず-鉄-ニッケル合金層を形成するには、鋼板上にニッケルをめっきし、更にすずをめっきし、その後すずの融点以上に加熱し、冷却を行うことにより形成することができる。同様にして、すず-亜鉛-鉄合金層を設けることができる。

【0016】

[シランカップリング剤処理層]

合金層上に形成されるシランカップリング剤処理層は、シランカップリング剤が有する反応基により合金層と熱可塑性ポリエステル樹脂層の密着性を向上させることが可能となる。またシランカップリング剤処理層自体が耐久性と耐水性を向上させる一方、合金層へのガス透過を抑制し、これにより合金層の酸化皮膜の形成を抑制するため、酸化皮膜の生成・成長による有機樹脂被覆層の密着性の低下を防止できる。

シランカップリング剤処理層は、Si量が $0.8 \sim 18 \text{ mg/m}^2$ 、特に $1 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ となるように形成されていることが重要である。上記範囲よりもSi量が少ないと加工密着性に劣り、満足し得る耐食性を得ることができず（比較例10）、また上記範囲よりもSi量が多くても未反応のシランカップリング剤が自己縮合するため満足し得る加工密着性、耐食性を得ることができない（比較例11）。

【0017】

シランカップリング剤処理層を形成するシランカップリング剤は、熱可塑性ポリエステル樹脂と化学結合する反応基と鋼板と化学結合する反応基を有するものであり、アミノ基、エポキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基等の反応基と、メトキシ基、エトキシ基等の加水分解性アルコキシ基を含むオルガノシランから成るものや、メチル基、フェニル基、エポキシ基、メルカプト基等の有機置換基と加水分解性アルコキシ基を含有するシランを使用することができる。

本発明において、好適に用いることができるシランカップリング剤の具体例としては、 γ -APS（ γ -アミノプロピルトリメトキシシラン）、 γ -GPS（ γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）、BTSPA（ビストリメトキシシリルプロピルアミノシラン）、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0018】

シランカップリング剤処理層を鋼板上に形成するには、上述したシランカップリング剤溶液を合金層上に塗布、若しくはシランカップリング剤溶液中に合金層形成鋼板を浸漬し、その後絞りロールで過剰な溶液を除去することにより形成することができる。好適なシランカップリング剤溶液の組み合わせ及び処理の順序は以下の通りである。

- ① アミノ基含有シラン溶液及び／又はエポキシ基含有シランカップリング剤溶液を用いて処理生成する。
- ② アミノ基及び／又はエポキシ基を含むシランカップリング剤と有機置換基と加水分解性アルコキシ基を含有したシランから成る混合溶液を用いて処理生成する。

③ 有機置換基と加水分解性アルコキシ基を含有したシランで処理した後、次いでアミノ基含有シラン溶液及び／又はエポキシ基含有シラン溶液から成るシランカップリング剤溶液を用いて処理生成する。

【0019】

[熱可塑性ポリエステル樹脂層]

本発明において、シランカップリング剤処理層上に形成される熱可塑性ポリエステル樹脂層は、保護被膜として表層に形成され、内容物中の芳香成分の吸着が少なく、腐食成分に対するバリアー性や耐衝撃性にも優れたものである。

熱可塑性ポリエステル樹脂層を形成するポリエステル樹脂は、従来公知のカルボン酸成分とアルコール成分とから誘導されたポリエステル樹脂を使用することができ、ホモポリエステルでも、共重合ポリエステルでも、或いはこれらの2種以上のブレンド物であってもよい。

【0020】

カルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、 $P-\beta$ -オキシエトキシ安息香酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができる。

またアルコール成分としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビタン等を挙げることができる。

【0021】

本発明においては、従来公知の熱可塑性ポリエステル樹脂の中でも、特にポリエチレンテレフタレート系の共重合樹脂、すなわちカルボン酸成分の50モル%以上がテレフタル酸で、アルコール成分の50モル%以上がエチレングリコール成分であるポリエチレンテレフタレート系の共重合ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。好適には、カルボン酸成分としてイソフタル酸を3～18モル%を含

有するポリエチレンテレフタレート／イソフタレートを使用できる。

用いるポリエステル樹脂は、フィルムを形成し得る分子量を有し、オルトクロルフェノール中25℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.6～1.2の範囲にあることが好ましい。

【0022】

本発明に用いるプレコート鋼板において、熱可塑性ポリエステル樹脂層は、8～42 μm 、特に10～40 μm の範囲にあることが合金層形成鋼板の保護及加工性とのバランスの点で重要である。熱可塑性ポリエステル樹脂層の厚みが上記範囲より小さい場合は、薄肉化により樹脂層のバリア性が低下し、内容物浸透による腐食が発生したり、薄肉化加工時に樹脂層にクラックが入りやすくなり、腐食が発生する確率が高くなる。また厚みが上記範囲より大きい場合には、樹脂層自体の剛性が高くなり、ネックイン部、巻締部等の厳しい加工を受ける部分において加工密着性が劣るようになる。

熱可塑性ポリエステル樹脂層を合金層及びシランカップリング剤処理層が形成された鋼板に形成するには、従来公知の任意の手段を行うことができ、例えば、押出コート法、キャストフィルム熱接着法、フィルム熱接着法等により行うことができる。

ポリエステルフィルムを用いる場合は、フィルムはT-ダイ法や、インフレーション製膜法により得ることができる。フィルムとしては、押出したフィルムを急冷した、キャスト成形法による未延伸フィルムのほか、このフィルムを延伸温度で逐次或いは同時二軸延伸し、延伸後のフィルムを熱固定することにより製造される二軸延伸フィルムを用いることもできる。

【0023】

[鋼板]

本発明に用いる鋼板は、製缶用に用いられていた従来公知の冷延鋼板等を使用することができ、板厚は0.1～0.4mm程度のものが好ましい。

【0024】

[プレコート鋼板の層構成]

本発明に用いるプレコート鋼板は、上述した通り、少なくとも缶内面となる側

の鋼板表面に、合金層、シランカップリング剤処理層、熱可塑性ポリエステル樹脂層の順に設けて成るものであるが、必要により他の層を設けることも可能である。すなわち、缶外面側となる鋼板表面に、熱可塑性ポリエステル樹脂層を設けることは勿論、缶外面側の熱可塑性ポリエステル樹脂層上にホワイトコート層、印刷層等を設けることもできる。

【 0 0 2 5 】

(プレス成形缶)

本発明のプレス成形缶は、上述したプレコート鋼板を、従来公知の絞り加工、絞り・深絞り加工、絞り・しごき加工、絞り加工後ストレッチ加工、絞り加工後ストレッチ加工を施し、更にしごき加工（ストレッチアイアニング加工）等のプレス成形に付し、更にドーミング加工、トリミング加工、フランジ加工、ネックイン加工等を施すことにより、側面に継ぎ目のないツーピース缶やワンピース缶に成形することができる。

本発明のプレス成形缶においては、缶高さ（H）／缶径（D）が1以上、特に1.1～3.0の範囲にあり、缶側壁部の平均板厚減少率 $\{(元板厚(t_0) - 缶胴板厚(t)) / 元板厚(t_0)\} \times 100$ が20%以上、特に25～70%の厚みとなるように薄肉化される厳しい加工である場合に、特に優れた効果を得ることができる。

【 0 0 2 6 】

本発明のプレス缶を製造するに際しては、表面の熱可塑性ポリエステル樹脂層は十分な潤滑性能を付与するものであるが、より潤滑性を高めるために、各種油脂類或いはワックス類等の潤滑剤を少量塗布しておき、固体表面潤滑で前記加工を行うことができる。

【 0 0 2 7 】

【実施例】

実施例、比較例を通じ、各評価試験は下記のように行った。

1. 加工密着性

プレコート鋼板の両面にワックス系潤滑剤を塗布し、プレスにより直径155mmの円板を打抜き、浅絞りカップを得た。次いでこの浅絞りカップを、ストレッ

チアイアニング加工を行いカップ径66mm、カップ高さ128mm、缶側壁部の平均板厚減少率55%のストレッチアイアニングカップを得た。このカップを、常法に従いドーミング成形を行い、215℃にて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷及び焼き付け乾燥、ネッキング加工、フランジ加工を行って、容量350gの薄肉化缶を得た。この缶について、缶胴部、ネックイン加工部、フランジ加工部について、缶内外面における金属基材とプレコート材の密着状態を目視観察し下記のように評価した。

○：剥離なし、△：剥離面積 1mm^2 未満、×：剥離面積 1mm^2 以上

【0028】

2. 製缶後の金属露出

製缶後、缶に1%塩化ナトリウム水溶液を充填後、エナメルレーターで電極と缶に流れる電流値を測定し、金属露出とした。

【0029】

3. 実缶試験評価

製缶後、コーラを350g充填し、アルミニウム蓋を巻締した後、37℃で6ヶ月間保存した。

* 溶出鉄量

保存後の内容物中の鉄量と充填前の内容物中の鉄量を原子吸光法により測定し、その差を鉄溶出量とした。n数は24缶とし、24缶の算術平均値を示した。

* 缶内面状態

保存後、内容物を除去し、缶内面を水洗後に缶内面の腐食状態、変色状態を目視および顕微鏡観察した。

【0030】

(実施例1)

板厚0.18mm、調質度DR7の冷延鋼板上に片面当り $0.1\text{g}/\text{m}^2$ の付着量のすずめっき層を両面に施した後、リフロー処理により金属すずを全て鉄-すず合金層に変化させ、次いで γ -AP S (γ -アミノプロピルトリメトキシシラン)の3%水溶液中に浸漬し、直ちに絞りロールにより過剰の γ -AP S溶液を絞り落として、Si量として $5\text{mg}/\text{m}^2$ のシランカップリング剤処理層をもつ

表面処理鋼板を得た。次に、この表面処理鋼板をフィルムの融点より 10°C 高く加熱し、両面に $20\mu\text{m}$ 厚の無延伸共重合ポリエステル（テレフタル酸／イソフタル酸（重量比 $88/12$ ）とエチレングリコールからの共重合ポリエステル（融点 228°C ））フィルムを、ラミネートロール温度 150°C 、通板速度 $150\text{m}/\text{分}$ で熱ラミネートし直ちに、水冷することにより、プレコート鋼板を得た。このプレコート鋼板の両面にワックス系潤滑剤を塗布し、プレスにより直径 155mm の円板を打抜き、浅絞りカップを得た。次いでこの浅絞りカップを、ストレッチアイアニング加工を行いカップ径 66mm 、カップ高さ 128mm 、缶側壁部の平均板厚減少率 55% のストレッチアイアニングカップを得た。このカップを、常法に従いドーミング成形を行い、 215°C にて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷及び焼き付け乾燥、ネッキング加工、フランジング加工を行って、容量 350g の薄肉化缶を得た。次いでコーラを充填し蓋を巻締し、貯蔵経時後の缶内面の状態について調べた。

表1に、プレコート鋼板の合金層の組成、合金層中のすず、他の金属量、表面処理の種類、処理厚み、有機被覆材の種類と厚みを、表2には実缶試験評価結果を示す。

【0031】

（実施例2～6、比較例1～2）

合金層中のすず量を表1に示す量に変えた以外は実施例1と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表2に示す。

【0032】

（実施例7）

すずめっき前に、予め片面当りニッケルを $0.3\text{g}/\text{m}^2$ にめっきすること、及び片面当りすずめっき量を $0.6\text{g}/\text{m}^2$ にすること以外は、実施例1と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表2に示す。

【0033】

（実施例8）

すずめっき前に、予め片面当り亜鉛を $0.3\text{g}/\text{m}^2$ にめっきすること、及び片面当りすずめっき量を $0.6\text{g}/\text{m}^2$ にすること以外は、実施例1と同様にし

てプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表2に示す。

【0034】

(実施例9～13、比較例3～4)

すずめっきの代わりに、表1に示すニッケル量を含む鉄-ニッケルめっきを行った以外は、実施例1と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表2に示す。

【0035】

(実施例14～18、比較例5～6)

すずめっきの代わりに、表1に示す亜鉛量を含む亜鉛めっきを行い、リフロー処理により鉄-亜鉛合金めっき層を設けた以外は、実施例1と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表2に示す。

【0036】

(比較例7)

すずめっきの代わりに、コバルトを 0.8 mg/m^2 含む鉄-コバルト合金めっきを行う以外は、実施例1と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表2に示す。

【0037】

(比較例8)

すずめっきの代わりに、モリブデンを 0.8 mg/m^2 含む鉄-モリブデン合金めっきを行う以外は、実施例1と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表2に示す。

【0038】

(比較例9)

片面当り 0.1 g/m^2 付着量のすずめっき層を両面に施した後、リフロー処理を省略し、鉄-すず合金層を生成させないこと以外は実施例1と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表2に示す。

【0039】

(実施例19～21、比較例10～11)

合金層中のすず量を 0.6 g/m^2 、表面処理厚みをSi量として表1に示す

厚みにした以外は、実施例 1 と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0 0 4 0】

(実施例 2 2)

すず-鉄合金層上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3 % の γ -GPS (γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) 水エタノール溶液で処理し、Si 量として 5 mg/m^2 の処理被膜を設けた以外は、実施例 1 と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0 0 4 1】

(実施例 2 3)

すず-鉄合金層上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3 % B T S E (ビス-1, 2-(トリエトキシシリル) エタン) 水エタノール溶液で処理後、3 % γ -APS 水溶液で処理し、合計 Si 量として 10 mg/m^2 の処理皮膜を設けた以外は、実施例 1 と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0 0 4 2】

(実施例 2 4)

すず-鉄合金層上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3 % B T S P S (ビストリメトキシシリルプロピルテトラサルファイド)、3 % γ -APS の混合物の水エタノール溶液で処理し、Si 量として 10 mg/m^2 の処理皮膜を設けた以外は、実施例 1 と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0 0 4 3】

(比較例 1 2)

すず-鉄合金層上の表面処理に、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3 % テトラエトキシシラン溶液を用いて処理を行い、Si 量 5 mg/m^2 の処理皮膜を設けた以外は、実施例 1 と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0 0 4 4】

(比較例 13)

すず-鉄合金層上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに 3% BTSE (ビス-1, 2-(トリエトキシシリル) エタン) 水エタノール溶液を用いて処理を行い、Si 量 5 mg/m^2 の処理皮膜を設けた以外は、実施例 1 と同様にプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0045】

(比較例 14)

すず-鉄合金層上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりに電解りん酸処理を行い、P 量として 2.5 mg/m^2 の処理皮膜を設けた以外は、実施例 1 と同様にプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0046】

(比較例 15)

すず-鉄合金上の表面処理を、 γ -APS 水溶液による処理の代わりにりん酸すず処理を行い、P 量として 2.5 mg/m^2 、Sn 量として 2.5 mg/m^2 の処理皮膜を設けた以外は、実施例 1 と同様にプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0047】

(実施例 25~26、比較例 16~17)

シランカップリング剤として N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシランを用い、Si 量として 7 mg/m^2 の処理皮膜を設け、有機被覆材である共重合ポリエステルフィルムの厚みを、表 1 に示す値にした以外は、実施例 1 と同様にプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0048】

(実施例 27~28)

有機被覆材としてポリエステルフィルムの種類と厚みを、表 1 に示す値にした以外は、実施例 25 と同様にプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。

その結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 9 】

(比較例 1 8)

有機被覆材である共重合ポリエステルフィルムの代わりに、25 μ m 厚のポリプロピレンフィルムとし、ウレタン系の接着剤を用いてラミネートした以外は、実施例 2 5 と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 0 】

(比較例 1 9)

有機被覆材である共重合ポリエステルフィルムの代わりに、25 μ m 厚のポリエチレンフィルムとし、ウレタン系の接着剤を用いてラミネートした以外は、実施例 2 5 と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 1 】

(比較例 2 0)

有機被覆材である共重合ポリエステルフィルムの代わりに、エポキシアクリル系塗料を用い、焼付け後の厚みが10 μ m になるようにロールコートし、200℃で10分間焼付けた以外は、実施例 2 5 と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 2 】

(比較例 2 1)

有機被覆材である共重合ポリエステルフィルムの代わりに、エポキシフェノール系塗料を用い、焼付け後の厚みが10 μ m になるようにロールコートし、200℃で10分間焼付けた以外は、実施例 2 5 と同様にしてプレコート材の作成、製缶、各評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 3 】

(比較例 2 2)

有機被覆材である共重合ポリエステルフィルムの代わりに、ビニルオルガノゾル系塗料を用い、焼付け後の厚みが15 μ m になるようにロールコートし、20

0℃で10分間焼付けた以外は、実施例25と同様にしてプレコート材の作成、
製缶、各評価を行った。その結果を表2に示す。

【0054】

【表1】

実施例 比較例	合金層		表面処理		有機被覆材	
	組成	金属量 (g/m ²)	種類	処理厚み (mg/m ²)	種類	厚み (μm)
実施例1	Sn-Fe	Sn 0.1	γ-APS ¹⁾ 処理	Si量、5	PET/IA(12%) ⁵⁾	20
実施例2	"	" 0.3	"	"	"	"
実施例3	"	" 0.5	"	"	"	"
実施例4	"	" 0.8	"	"	"	"
実施例5	"	" 1.0	"	"	"	"
実施例6	"	" 1.3	"	"	"	"
比較例1	"	" 0.05	"	"	"	"
比較例2	"	" 1.5	"	"	"	"
実施例7	Sn-Fe-Ni	" 0.8	"	"	"	"
実施例8	Sn-Fe-Zn	" "	"	"	"	"
実施例9	Fe-Ni	Ni 0.08	"	"	"	"
実施例10	"	" 0.1	"	"	"	"
実施例11	"	" 0.8	"	"	"	"
実施例12	"	" 1.2	"	"	"	"
実施例13	"	" 1.5	"	"	"	"
比較例3	"	" 0.03	"	"	"	"
比較例4	"	" 1.8	"	"	"	"
実施例14	Fe-Zn	Zn 0.08	"	"	"	"
実施例15	"	" 0.1	"	"	"	"
実施例16	"	" 0.8	"	"	"	"
実施例17	"	" 1.2	"	"	"	"
実施例18	"	" 1.5	"	"	"	"
比較例5	"	" 0.03	"	"	"	"
比較例6	"	" 1.8	"	"	"	"
比較例7	Fe-Co	Co 0.8	"	"	"	"
比較例8	Fe-Mo	Mo 0.8	"	"	"	"
比較例9	-	-	"	"	"	"
実施例19	Sn-Fe	0.6	"	Si量、1	"	"
実施例20	"	"	"	Si量、3	"	"
実施例21	"	"	"	Si量、15	"	"
比較例10	"	"	"	Si量、0.5	"	"
比較例11	"	"	"	Si量、20	"	"
実施例22	Sn-Fe	0.6	γ-GPS ²⁾ 処理	Si量、5	"	"
実施例23	"	"	BTSE ³⁾ →γ-APS 2step 処理	Si量、10	"	"
実施例24	"	"	BTSPS ⁴⁾ 、γ-APS の混合液処理	"	"	"
比較例12	"	"	テトラエチルシリラン処理	Si量、5	"	"
比較例13	"	"	BTSE ³⁾	"	"	"
比較例14	"	"	りん酸処理	P量、2.5	"	"
比較例15	"	"	りん酸すず処理	P量、2.5 Sn量、2.5	"	"
実施例25	"	0.8	N-β(アミ/エチル) γ-APS ¹⁾ 処理	Si量、7	"	10
実施例26	"	"	"	"	"	40
比較例16	"	"	"	"	"	7
比較例17	"	"	"	"	"	45
実施例27	"	"	"	"	PET/IA(8%) ⁶⁾	25
実施例28	"	"	"	"	ホモPET	"
比較例18	"	"	"	"	PP	"
比較例19	"	"	"	"	PE	"
比較例20	"	"	"	"	エポキシアクリル塗料	10
比較例21	"	"	"	"	エポキシフェノール塗料	"
比較例22	"	"	"	"	ビニルエーテル	15

1) γ-APS: シランカップリング剤 γ-アミノプロピルトリメトキシシリラン

2) γ-GPS: シランカップリング剤 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシリラン

3) BTSE: シラン bis-(2-トリメトキシシリル)エタン

4) BTSPS: シラン ビストリメトキシシリルプロピルテトラサルファイト

5) PET/IA(12%): ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート(共重合比12%)

6) PET/IA(8%): ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート(共重合比8%)

7) N-β(アミ/エチル)γ-APS: シランカップリング剤 N-β(アミ/エチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシリラン

【0055】

【表2】

実験	加工密着性			製缶後の 金属露出 (mA)	実缶試験	
	缶胴部	ネック 部	フランジ 部		溶出鉄量 (ppm)	缶内面状態
実施例 1	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 2	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 3	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 4	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 5	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 6	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 1	○	○	△	0.10	2.02	巻締部の一部に腐食
比較例 2	○	△	×	2.60	5.31	ネック部、巻締部に腐食
実施例 7	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 8	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 9	○	○	○	0.00	0.00	フィルム下の一部に僅かな変色
実施例 10	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 11	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 12	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 13	○	○	○	0.00	0.00	フィルム下の一部に僅かな変色
比較例 3	○	○	△	0.11	2.21	ネック部、巻締部に腐食
比較例 4	○	△	×	2.52	5.95	ネック部、巻締部に腐食
実施例 14	○	○	○	0.00	0.00	フィルム下の一部に僅かな変色
実施例 15	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 16	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 17	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 18	○	○	○	0.00	0.00	フィルム下の一部に僅かな変色
比較例 5	○	○	△	0.13	3.00	ネック部、巻締部に腐食
比較例 6	○	△	×	2.65	6.02	ネック部、巻締部に腐食
比較例 7	○	△	△	0.66	2.45	ネック部、巻締部一部に腐食
比較例 8	○	△	△	0.74	3.13	ネック部、巻締部一部に腐食
比較例 9	○	○	△	0.08	0.92	巻締部一部に腐食
実施例 19	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 20	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 21	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 10	○	△	×	3.43	7.23	ネック部、巻締部に腐食
比較例 11	○	△	×	4.77	8.54	ネック部、巻締部に腐食
実施例 22	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 23	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 24	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 12	△	△	×	4.29	8.17	ネック部、巻締部に腐食
比較例 13	△	△	×	4.60	8.31	ネック部、巻締部に腐食
比較例 14	△	×	×	6.12	11.2	缶内面全体に腐食
比較例 15	△	×	×	5.99	10.5	缶内面全体に腐食
実施例 25	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 26	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 16	○	○	○	0.32	1.20	フィルム下の一部腐食
比較例 17	○	△	△	1.66	2.77	ネック部、巻締部に腐食
実施例 27	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
実施例 28	○	○	○	0.00	0.00	異常なし
比較例 18	○	○	△	0.49	1.82	巻締部に腐食
比較例 19	○	○	△	0.53	2.12	巻締部に腐食
比較例 20	○	△	△	15.4	29.3	缶内面全体に腐食
比較例 21	○	△	△	12.6	25.7	缶内面全体に腐食
比較例 22	○	△	△	8.24	20.2	缶内面全体に腐食

【0056】

以上の実施例及び比較例の結果から以下のことが分かる。

実施例 1～18、比較例 1～9 は鋼板上に設けた合金層の組成と成分量を変えたプレコート鋼板から製造した薄肉化ストレッチアイアニング缶について試験を

したものであり、鋼板上にすず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも1種類の金属と鉄を含む合金層を設けたプレコート鋼板からなる缶はそれ以外の合金層を設けたプレコート鋼板からなる缶より耐食性が優れており、特にすず量を 0.05 g/m^2 より多く 1.5 g/m^2 未満の量で含む合金層、鉄-すず-ニッケル合金層、鉄-すず-亜鉛合金層及びニッケルを 0.03 g/m^2 より多く 1.8 g/m^2 未満の量で含む鉄-ニッケル合金層、及び亜鉛を 0.03 g/m^2 より多く 1.8 g/m^2 未満の量で含む鉄-亜鉛合金層を設けた場合に優れた耐食性、加工密着性を示すことが分る。

【0057】

実施例19～21、比較例10、11は、シランカップリング剤の処理皮膜の厚みを変えたプレコート鋼板から製造した薄肉化ストレッチアイアニング缶について試験をしたものであり、皮膜厚として皮膜中のSi量が $0.8\sim 18\text{ mg/m}^2$ にあるプレコート鋼板からなる缶は、耐食性、加工密着性に優れていることが分る。

【0058】

実施例22～24、比較例12～15は、表面処理剤の種類を変えたプレコート鋼板から製造した薄肉化深絞り缶について試験をしたものであり、アミノ基、エポキシ基等の反応基と加水分解性アルコキシ基を含むオルガノシランカップリング剤処理材を使用したプレコート鋼板からなる缶は、それらを含まないシランによる処理材やりん酸処理材、りん酸すず処理材を使用したプレコート鋼板からなる缶より耐食性、加工密着性に優れていることが分る。

【0059】

実施例25、26、比較例16、17は、共重合ポリエステルフィルムの厚みを変えたプレコート鋼板から製造した薄肉化深絞り缶について試験をしたものであり、ポリエステルフィルムの厚みが $8\sim 42\text{ }\mu\text{m}$ のプレコート鋼板からなる缶は、その厚み範囲外のポリエステルフィルムプレコート鋼板からなる缶より耐食性、加工密着性に優れていることが分る。

【0060】

実施例27、28と比較例18～22は、有機被覆材の種類を変えたプレコー

ト鋼板から製造した薄肉化ストレッチアイニング缶について試験をしたものであり、有機被覆材の種類がポリエステルであるプレコート鋼板からなる缶は、他の種類のフィルムや塗料を用いたプレコート鋼板からなる缶より耐食性、加工密着性に優れていることが分る。

【0061】

【発明の効果】

本発明のプレス成形缶においては、少なくとも缶内面となる側の鋼板表面に、鋼板側から、すず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも1種の金属と鉄との合金であり、すず含有合金の場合すず含有量が 0.05 g/m^2 より大きく 1.5 g/m^2 未満の範囲であり、亜鉛又はニッケル含有合金の場合亜鉛又はニッケルの含有量が 0.03 g/m^2 より大きく 1.8 g/m^2 未満の範囲である合金層、Si量が $0.8\sim 18\text{ mg/m}^2$ のシランカップリング剤処理層、厚みが $8\sim 42\text{ }\mu\text{m}$ の熱可塑性ポリエステル樹脂層の順に各層を設けて成るクロムフリーのプレコート鋼板を用いることにより、絞りしごき加工、薄肉化深絞り加工、ストレッチアイニング加工等の厳しい加工により薄肉化された場合や、フランジ加工やネックイン加工等の厳しい加工が施された部分においても、被膜の加工密着性に優れていると共に、加工性、耐食性に優れた缶を提供することができた。

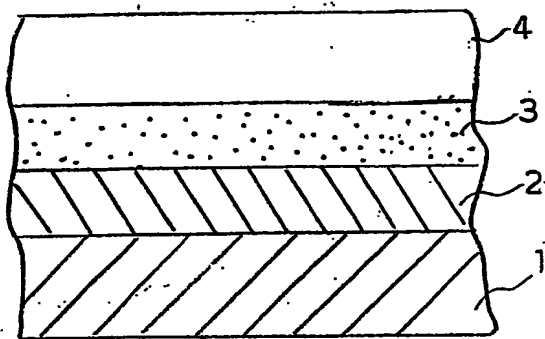
【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のプレス成形缶に用いるプレコート鋼板の一例の断面図である。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クロムフリーの有機樹脂被覆鋼板をプレス成形して成ると共に、厳しい加工により薄肉化された場合でも被膜の密着性、加工性、耐食性に優れた缶を提供することである。

【解決手段】 少なくとも缶内面となる側の鋼板表面に、鋼板側から、すず、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも1種の金属と鉄との合金であって、すず含有合金の場合すず含有量が 0.05 g/m^2 より大きく 1.5 g/m^2 未満の範囲であり、亜鉛又はニッケル含有合金の場合亜鉛又はニッケルの含有量が 0.03 g/m^2 より大きく 1.8 g/m^2 未満の範囲である合金層、Si量が $0.8\sim 18\text{ mg/m}^2$ のシランカップリング剤処理層、厚みが $8\sim 42\text{ }\mu\text{m}$ の熱可塑性ポリエステル樹脂層の順に各層を設けて成るプレコート鋼板をプレス成形して成ることを特徴とする耐食性に優れた缶。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003768]

1. 変更年月日	1990年 8月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
氏 名	東洋製罐株式会社